



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer : **94810319.7**

⑤ Int. Cl.⁵ : **C08G 69/48, C08G 69/28,
C08G 73/12, C08K 5/5333**

⑳ Anmeldetag : **31.05.94**

③① Priorität : **07.06.93 CH 1694/93**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
14.12.94 Patentblatt 94/50

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE ES FR GB IT NL

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Pfaendner, Rudolf, Dr.**
Sackgasse 3
D-64668 Rimbach/Odenwald 1 (DE)
Erfinder : **Hoffmann, Kurt, Dr.**
Am Kochengraben 30
D-64686 Lautertal 1 (DE)
Erfinder : **Herbst, Heinz, Dr.**
Hohensteiner Strasse 40
D-64686 Lautertal-Reichenbach (DE)

⑤④ **Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden.**

⑤⑦ Durch Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes bzw. Glaspunktes und Zusatz eines Bismaleinimides und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäure-esters bzw. -halbesters lässt sich eine Molekulargewichtserhöhung von Neu-Polyamid und Polyamid-Recyclaten erreichen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden sowie die nach dem Verfahren erhältlichen Polyamid.

Polyamide sind wichtige thermoplastische Werkstoffe aus der Gruppe der technischen Kunststoffe mit hoher Festigkeit, Steifigkeit, Härte und Wärmeformbeständigkeit. Diese mechanischen und physikalischen Eigenschaften hängen entscheidend vom Molekulargewicht des Polymeren ab. Eine hochwertige Wiederverwertung von gebrauchten Polyamiden und von Produktionsabfällen z.B. aus der Faserproduktion und dem Spritzgiessbereich ist aufgrund reduzierten Molekulargewichts ohne eine Nachbehandlung nur eingeschränkt möglich.

Eine Verbesserung der Materialeigenschaften von gebrauchten beziehungsweise thermisch oder hydrolytisch vorgeschädigten Polyamiden, wobei die Schädigung typischerweise mit einer Molekulargewichtsenkung einhergeht, ist grundsätzlich bekannt. Als Polykondensationsprodukte sind Polyamide beispielsweise einer Nachkondensation im festen Zustand zugänglich (S. Fakirov, Kunststoffe 74 (1984), 218 und R.E. Grützner, A. Koine, Kunststoffe 82 (1992), 284). Diese Methode ist jedoch langwierig und reagiert darüber hinaus empfindlich auf Verunreinigungen, wie sie in Altmaterial zugegen sein können.

Weiterhin wurde zur Festphasenkondensation von Polyamiden in der EP-0 410 230 vorgeschlagen, Phosphorsäure, phosphorige oder phosphonige Säure als Katalysator zu verwenden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Entwicklung eines Verfahrens, das eine wesentliche Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden in verhältnismässig kurzer Zeit erlaubt.

Überraschenderweise gelingt durch Aufschmelzen und durch Zusatz eines Gemisches mindestens eines Bismaleinimides und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters zu Polyamid eine wesentliche Molekulargewichtserhöhung des Polyamids. Diese Molekulargewichtserhöhung bewirkt eine Eigenschaftsverbesserung der Polyamide, insbesondere im Spritzgiessbereich und bei Recyclaten. Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens kann man insbesondere bei Polyamidrecyclaten aus der Sammlung gebrauchter technischer Teile aus Automobil- und Elektroanwendungen eine Molekulargewichtserhöhung erreichen.

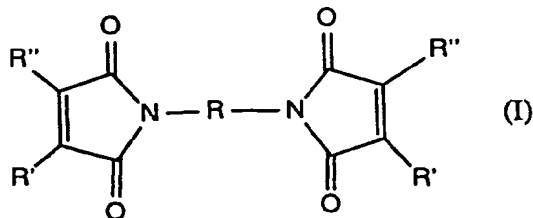
Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyamid unter Zusatz eines Bismaleinimides und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters oberhalb des Schmelzpunktes (bei kristallinen Polyamidtypen) bzw. Glaspunktes (bei amorphen Polyamidtypen) des Polyamids erhitzt.

Unter Polyamiden, d.h. sowohl Neu-Polyamiden wie Polyamid-Recyclaten, sind aliphatische und aromatische Polyamide oder Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, zu verstehen. Geeignete Polyamide sind beispielsweise: PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, sowie auch amorphe Polyamide vom Typ Trogamid PA 6-3-T und Grilamid TR 55. Polyamide der genannten Art sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich.

Besondere Bedeutung erlangt die Erfindung bei Polyamid-Recyclaten, wie sie bei Produktionsabfällen, Wertstoffsammlungen oder durch sogenannte Rücknahmeverpflichtungen z.B. bei der Automobilindustrie oder im Elektrobereich gewonnen werden. Die Polyamid-Recyclate sind dabei in vielfältiger Weise thermisch und/oder hydrolytisch geschädigt. Dabei kann es sich grundsätzlich um die bereits angegebenen Polyamide handeln; es können aber auch, bedingt durch die Art der Sammlung, Gemische beispielsweise von Polyamid-6 und Polyamid-6.6 eingesetzt werden. Ausserdem können diese Recyclate auch in untergeordneten Mengen Beimischungen von Kunststoffen anderer Struktur wie beispielsweise Styrolpolymere (ABS, ASA) oder Polyester enthalten, sowie auch übliche Verunreinigungen wie z.B. Lackreste, Metallspuren, Treibstoffreste oder auch Wasserspuren.

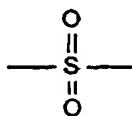
Vorzugsweise werden als Polyamide PA 6 und PA 6.6 oder ihre Mischungen, sowie Recyclate auf dieser Basis eingesetzt.

Bismaleinimide (BMI) im Sinne dieser Erfindung können durch die folgende Formel (I) dargestellt werden:



wobei R ein aliphatischer, aromatischer, cycloaliphatischer oder heterocyclischer Rest; und R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenyl oder Phenylalkoxy bedeuten.

Die aliphatischen, aromatischen, cycloaliphatischen oder heterocyclischen Reste weisen maximal 40 C-Atome auf, sie können unsubstituiert oder substituiert sein, auch können die genannten Reste durch -O-, -S-, $-(CH_2)_{1-6}$ -, $-C(O)-$, $-P(O)(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})-$ oder $-S(O_2)-$ (was für den Rest



steht) unterbrochen sein. Beispiele für mögliche Substituenten sind: C_1-C_{18} -Alkyl, C_1-C_{18} -Alkoxy, OH, Phenyl und Phenyloxy.

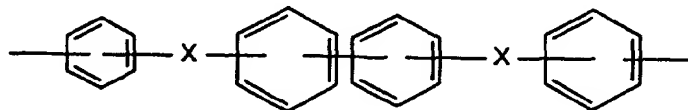
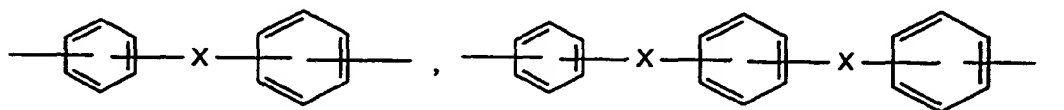
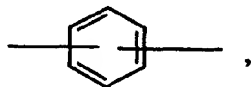
R ist als aliphatischer Rest beispielsweise ein C_1-C_{18} -Polymethylenrest, der sich von Alkylresten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl sowie weiteren verzweigten Isomeren, ableiten lässt.

R ist als aromatischer Rest beispielsweise ein Rest mit 6-40 C-Atomen, wie Phenylen, Biphenylen, Naphthylen oder steht für durch eine der Gruppen wie -O-, -S-, $-(CH_2)_{1-6}$ -, $-C(O)-$, $-P(O)(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})-$ oder $-S(O_2)-$ verbundene Phenylen- oder Biphenylen-Reste.

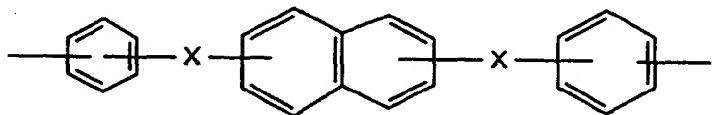
R ist als cycloaliphatischer Rest beispielsweise ein Rest mit 5-10 C-Atomen, wie Cyclopentylen, Cyclohexylen oder Cyclooctylen.

R ist als heterocyclischer Rest beispielsweise ein N-haltiger 5- oder 6-Ring, wie Pyridylen, Pyridazylen oder Pyrazolylen.

Bevorzugt bedeutet R einen aromatischen Rest einer der Formeln:



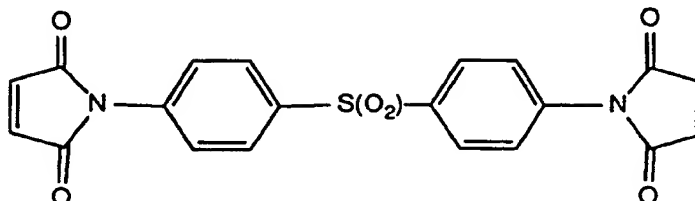
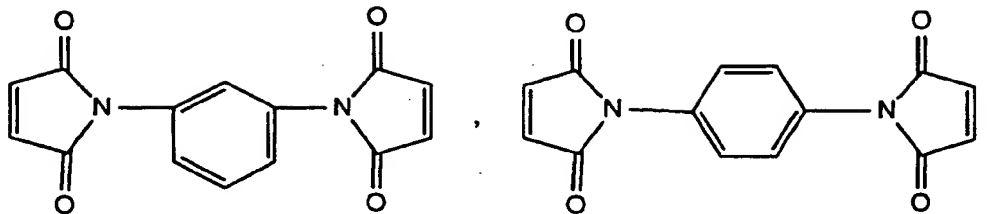
oder



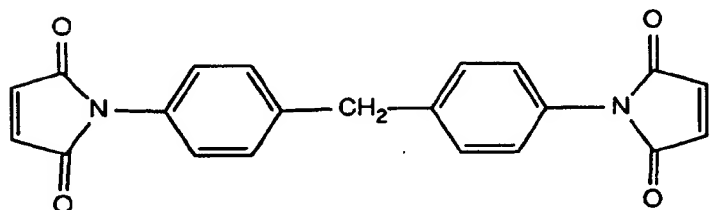
wobei X einen der Reste $-CH_2-$, $-C(O)-$, $-P(O)(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})-$, $-S(O_2)-$, $-O-$ oder $-S-$ bedeutet.

Bevorzugt bedeutet R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt ist R' Wasserstoff und R'' Wasserstoff oder Methyl und ganz besonders bevorzugt ist R' und R'' Wasserstoff.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel

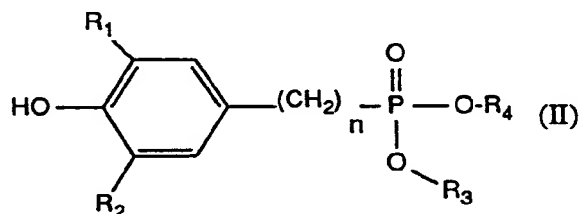


oder



25

Sterisch gehinderte Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester sind beispielsweise aus US 4,778,840 bekannt. Sie können durch die folgende Formel beschrieben werden:



35

worin

R₁ iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl;

R₂ H, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl;

45 R₃ C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl;

R₄ H, M²⁺/2, C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl;

M²⁺ ein zweiwertiges Metallkation und

n 1-6

bedeuten.

50 Bedeuten Substituenten Alkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, so kommen hierfür die Reste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Stearyl oder Lauryl sowie entsprechende verzweigte Isomere in Frage, bevorzugt sind C₂-C₄-Alkyl.

Als Substituenten für die Phenyl- oder Naphthyl-Reste kommen beispielsweise C₁-C₄-Alkyl-gruppen in Frage.

55 Als zweiwertige Metallkationen kommen beispielsweise Zn, Ba, Ca und Mg in Frage. Besonders bevorzugt ist Ca.

Bevorzugt Verbindungen der Formel (II) sind diejenigen, welche mindestens eine tert.-Butylgruppe als Rest R₁ oder R₂ aufweisen. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen bei denen R₁ und R₂ die Bedeutung

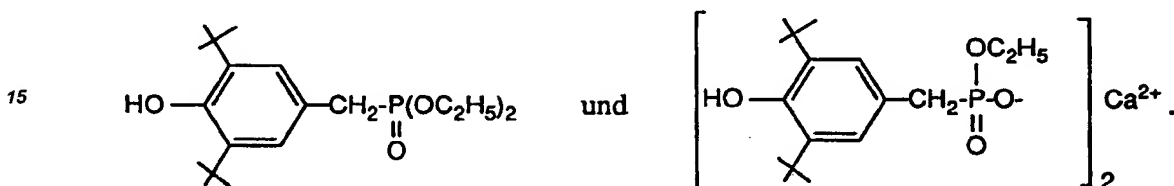
tert.-Butyl (in den Formeln:



haben.

Bevorzugt bedeutet n 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt 1.

Ganz besonders bevorzugte sterisch gehinderte Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester sind



Gegebenenfalls kann eine Mischung verschiedener Bismaleinimide und/oder verschiedener sterisch gehinderter Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester eingesetzt werden.

Die Durchführung des Verfahrens kann in jeglichen beheizbaren und mit einer Rührvorrichtung ausgestatteten Gefässen erfolgen, dies können beispielsweise geschlossene Apparate unter Ausschluss von Luftsauerstoff, z.B. unter einer Inertgasatmosphäre (N₂), sein. Vorzugsweise wird das Verfahren in einem Extruder durchgeführt.

Das zu erhitzende Polyamidmaterial und die Mischung von BMI und Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester werden üblicherweise am Anfang der Erhitzung in den Apparat eingefüllt, eine nachträgliche Dosierung der BMI-Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester-Mischung zu dem Polyamid ist jedoch auch möglich, wobei die Mischung als solche oder aber auch die Einzelkomponenten in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden können. Die Erhitzung oberhalb des Schmelz- bzw.

Glaspunktes wird im allgemeinen bis zu einer homogenen Verteilung der BMI-Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester-Mischung unter Rühren durchgeführt. Die Temperatur richtet sich dabei nach dem verwendeten Polyamid. Bei kristallinen Polyamiden arbeitet man vorzugsweise im Bereich zwischen Schmelztemperatur und einer Temperatur etwa 50°C oberhalb der Schmelztemperatur. Bei amorphen Polyamiden erfolgt das Verfahren etwa im Bereich zwischen 50°C und 150°C oberhalb der jeweiligen Glasübergangstemperatur.

Das BMI und der Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester können für die Zugabe unabhängig voneinander als Flüssigkeit, Pulver, Granulat oder in kompakter Form oder auch auf einem Trägermaterial, wie Kieselgel oder zusammen mit einem Polymerpulver oder Wachs, wie einem Polyethylenwachs, vorliegen.

Zu je 100 Teilen Polyamid gibt man vorzugsweise 0,05 bis 10 Teile eines Bismaleinimides und 0,01 bis 5 Teile eines Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters. Besonders bevorzugt werden dabei 0,1 bis 5 Teile Bismaleinimid und 0,05 bis 2 Teile Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden dabei 0,1 bis 1 Teil Bismaleinimid und 0,05 bis 0,5 Teile Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester eingesetzt. Die Menge an Bismaleinimid und Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester richtet sich dabei nach dem Ausgangsmolekulargewicht des Polymeren und nach dem gewünschten Endmolekulargewicht. So wird man bei einem stark geschädigten Polyamid, d.h. mit einem niedrigen Molekulargewicht, bevorzugt Bismaleinimid und Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester im oberen Gewichtsbereich einsetzen. Ist dagegen nur eine geringe Molekulargewichtserhöhung oder nur eine Verarbeitungsstabilisierung gewünscht, so wird man bevorzugt ein Bismaleinimid und einen Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester in niedriger Konzentration einsetzen.

Zusätzlich zu der Mischung eines Bismaleinimids und eines Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters können Stabilisatoren dem Polyamid zugegeben werden. Diese Stabilisatoren sind dem Fachmann allgemein bekannt und werden je nach spezifischer Anforderung an das Endprodukt gewählt werden. Insbesondere können Lichtschutzmittel oder auch Antioxidantien zugesetzt werden ("Plastics Additives Handbook", Ed. R. Gächter and H. Müller, Hanser Verlag, 3. Aufl., 1990; insbesondere S. 82/86 und 255/258).

Als besonders geeignet sind dabei zu erwähnen:

a) Antioxidantien wie

die Ester von β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure und der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-iso-cyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, sowie die Amide dieser Säuren, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin und N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin oder auch Tocopherol-Verbindungen.

Bevorzugt sind dabei Antioxidantien vom Typ Irganox® 1098 und Irganox® 245

vorzugsweise in Kombination mit aromatischen Phosphiten oder Phosphoniten. Beispiele für solche Phosphite oder Phosphonite sind Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Distearylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butyl-4-methylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan, 3,9-Tris-(2,4,6-tris-tert.butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan und 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.butylphenyl)-fluorophosphit. Besonders bevorzugt ist Irgafos® 168.

b) Lichtschutzmittel wie

1.2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol

mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_2]_2$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2.2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-

tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4',-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-ethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5-5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

8.2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

Bevorzugt sind dabei Lichtschutzmittel aus den Klassen 1, 6 und 7 wie beispielsweise Lichtschutzmittel vom Typ Chimassorb® 944, Chimassorb® 119, Tinuvin® 234, Tinuvin® 312 oder Tinuvin® 770.

Ebenso möglich ist die Zugabe von weiteren Zusatzstoffen, wie beispielsweise Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Antistatica, Füllstoffe oder Verstärkungsstoffe wie z.B. Glasfasern.

Handelt es sich bei dem Polyamid um ein Recyclat, so kann es auch gemischt mit Neumaterial oder zusammen mit Neumaterial, beispielsweise in einem Coextrusionsverfahren eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Mischung enthaltend ein Bismaleinimid und einen Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester zur Molekulargewichtserhöhung von Neu-Polyamid oder Polyamid-Recyclaten. Die Bevorzugungen der Verwendung entsprechen denen für das Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mischungen enthaltend ein Polyamid, ein Bismaleinimid und einen Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester. Die Bevorzugungen der Mischungen entsprechen denen für das Verfahren.

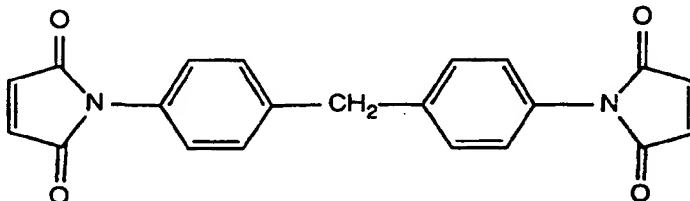
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozente beziehen sich, wie auch in der übrigen Beschreibung, auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiele 1-6:

In einem Plasticorder der Fa. Brabender mit Mischkammer W 50 wird unter Stickstoff bei einer Temperatur von 232°C ein Polyamid 6 (Durethan® B30 S der Firma Bayer) über einen Zeitraum von 30 Minuten geknetet und das Drehmoment bestimmt. Im Anschluss wird die reduzierte Viskosität und die Melt-Volume-Rate gemessen. Man bestimmt die reduzierte Viskosität durch Messung einer Lösung von 0,25 g des Polymeren in 100 g o-Dichlorbenzol/Phenol (1:1) bei 30°C. Es werden die in der Tabelle 1 angegebenen Werte erhalten.

Es werden die folgenden Verbindungen verwendet:

BMI-1: 4,4'-Diphenylmethanbismaleinimid



Die sterisch gehinderten Phenole sind:

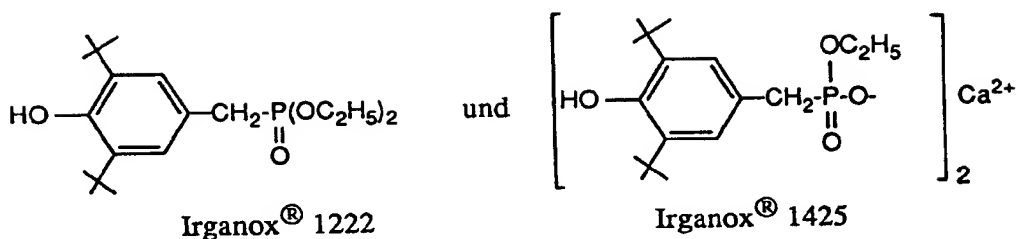


Tabelle 1: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6

10

	Teile pro 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro 100 Teile PA 6 Bismaleinimid	Drehmoment nach 30 min (Nm)	red. Visk. (dl/g)	MVR 225/2,16 cm ³ /10 min
Bsp. 1	0,5 Irganox 1425	0,5 BMI-1	9,5	2,84	5,5
2	0,25 Irganox 1425	0,5 BMI-1	9,9	2,72	6,6
3	0,5 Irganox 1222	0,5 BMI-1	12,9	3,28	4,5
4	0,25 Irganox 1222	0,5 BMI-1	10,0	-	6,5
5	0,25 Irganox 1425	0,25 BMI-1	7,7	-	-
6	0,25 Irganox 1222	0,25 BMI-1	8,1	-	-
V1	1 Irganox 1425	- -	5,8	1,84	13,1
V2	- -	1 BMI-1	7,5	2,40	8,2

15

20

25

30

35

Der Anstieg des Drehmomentes und der reduzierten Viskosität, sowie die Abnahme der Melt-Volume-Rate (bestimmt in Analogie zu ISO 1133) zeigen eine deutliche Molekulargewichtserhöhung bei den erfindungsgemäss behandelten Proben der Beispiele 1-6.

Beispiele 7 und 8:

In einem Doppelschnecken extruder (Haake Rheocord 90) wird ein Polyamid-6 (Durethan B 30 S, MVR = 30, vorgetrocknet bei 100°C) bei 230°C und 25 Upm mit den in Tabelle 2 angegebenen Zusätzen verarbeitet. Die Abnahme des MVR (bestimmt in Analogie zu ISO 1133) belegt die Molekulargewichtszunahme der gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Polymere.

Tabelle 2: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6

	Teile pro 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro 100 Teile PA 6 Bismaleinimid	MVR 235/2,16 cm ³ /10 min
Bsp. V3	--	--	29,3
V4	0,25 Irganox 1425	--	30
V5	0,25 Irganox 1222	--	31,7
V6	--	0,5 BMI-1	26,1
7	0,25 Irganox 1425	0,5 BMI-1	13,6
8	0,25 Irganox 1222	0,5 BMI-1	17,8

Beispiel 9:

In einem Doppelschnecken extruder (Haake Rheocord 90) wird bei 230°C und 35 Upm Polyamid-6-Produktionsabfall (aus der Herstellung von lackierten Radzierblenden, ca. 25 % Glasfasergehalt) mit den in Tabelle 3 angegebenen Zusätzen verarbeitet. Die Abnahme des MVR (bestimmt in Analogie zu ISO 1133) und die Zunahme der reduzierten Viskosität belegen die Molekulargewichtszunahme des gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren behandelten Recyclates.

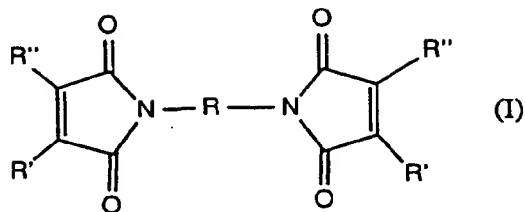
Tabelle 3: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid (Produktionsabfall)

	Teile pro 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro 100 Teile PA 6 Bismaleinimid	red. Visk. * (dl/g)	MVR 230/2,16 cm ³ /10 min
Bsp. V7	--	--	1,04	9,0
9	0,25 Irganox 1225	0,5 BMI-1	1,24	3,9

* nicht für Glasfasergehalt korrigiert

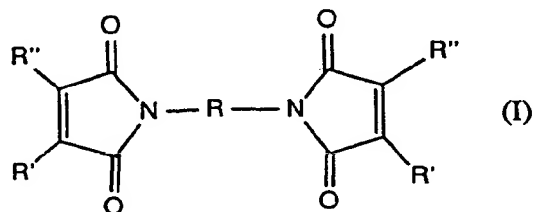
Patentansprüche

- Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyamid unter Zusatz eines Bismaleinimides und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters oberhalb des Schmelzpunktes bzw. Glaspunktes des Polyamids erhitzt.
- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid ein Polyamid-Recyclat ist
- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bismaleinimid eine Verbindung der Formel (I)

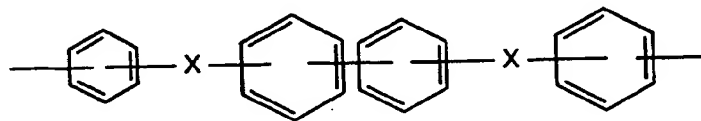
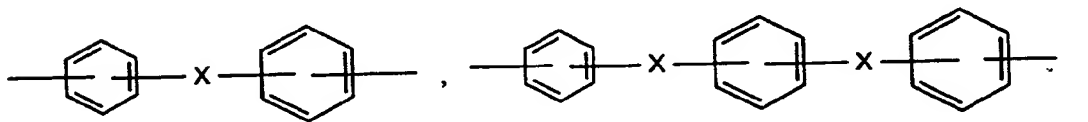
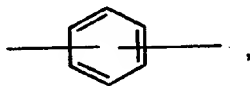


ist, wobei R ein aliphatischer, aromatischer, cycloaliphatischer oder heterocyclischer Rest; und R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenyl oder Phenyloxy bedeuten.

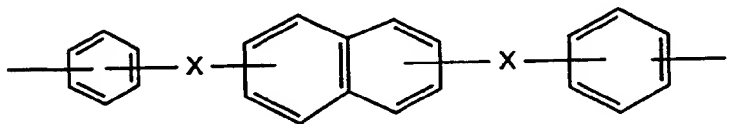
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bismaleinimid eine Verbindung der Formel (I)



ist, wobei R einen aromatischen Rest einer der Formeln:



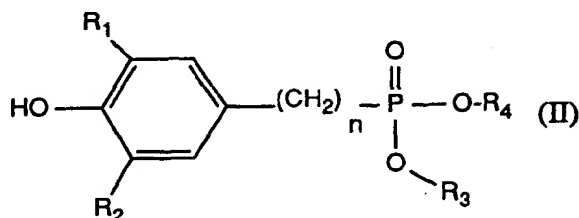
oder



wobei X einen der Reste -CH₂-, -C(O)-, -P(O)(C₁-C₁₈-Alkyl)-, -S(O₂)-, -O- oder -S-; und R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenyl oder Phenyloxy bedeuten.

5. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R' und R'' in Formel (I) Wasserstoff sind.

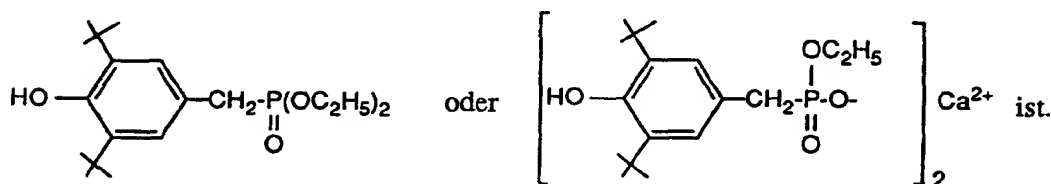
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der sterisch gehinderte Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester der Formel



entspricht, worin

R_1 iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl;
 R_2 H, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl;
 R_3 C_1 - C_{20} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl;
 R_4 H, $\text{M}^{2+}/2$, C_1 - C_{20} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl;
 M^{2+} ein zweiwertiges Metallkation und
 n 1-6
 bedeuten.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der sterisch gehinderte Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester eine Verbindung der Formel



8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,05 bis 10 Teile des Bismaleinimides und 0,01 bis 5 Teile des sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters je 100 Teile Polyamid verwendet.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyamid Polyamid-6 oder Polyamid-6.6 oder Mischungen davon einsetzt.
10. Verwendung einer Mischung enthaltend ein Bismaleinimid und einen sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester zur Molekulargewichtserhöhung von Neu-Polyamid oder Polyamid-Recyclaten.
11. Mischung enthaltend ein Bismaleinimid, einen sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester und ein Neu-Polyamid oder Polyamid-Recyclat.
12. Polyamide erhältlich nach einem Verfahren gemäss Anspruch 1.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0319

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
A	EP-A-0 353 969 (DU PONT) ----		C08G69/48
A	US-A-5 142 000 (R.C. WHELAND) ----		C08G69/28
A	US-A-5 116 919 (J.F.BUZINKAI ET AL) -----		C08G73/12 C08K5/5333
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			C08G C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10. Oktober 1994	Prüfer Leroy, A
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überlappendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (01.92) (P04C01)